

9/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008749935 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1991-253949/199135

Dental moulding compsns. having good stability on heating - comprising thermoplastic material, polymerisation resin and radical initiator

Patent Assignee: MINNESOTA MINING &amp; MFG CO (MINN )

Inventor: KANGAS L S; OXMAN J D; UBEL F A; WILLIAMS T R; BRYAN T T; KANGAS

L; OXMAN J

Number of Countries: 022 Number of Patents: 027

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 443269	A	19910828	EP 90314283	A	19901224	199135	B
WO 9112775	A	19910905				199138	
WO 9112776	A	19910905				199138	
AU 9169862	A	19910829				199141	
NO 9100693	A	19910826				199143	
CA 2034182	A	19910824				199145	
BR 9100262	A	19911022				199147	
FI 9100393	A	19910824				199147	
JP 4211602	A	19920803	JP 9128607	A	19910222	199237	
EP 516711	A1	19921209	EP 91905092	A	19910225	199250	
			WO 91US1245	A	19910225		
EP 516751	A1	19921209	EP 91905973	A	19910225	199250	
			WO 91US1244	A	19910225		
AU 635809	B	19930401	AU 9169862	A	19910121	199320	
JP 5503459	W	19930610	JP 91506030	A	19910225	199328	
			WO 91US1244	A	19910225		
JP 5504499	W	19930715	JP 91505251	A	19910225	199333	
			WO 91US1245	A	19910225		
EP 443269	B1	19931027	EP 90314283	A	19901224	199343	
DE 69004245	E	19931202	DE 604245	A	19901224	199349	
			EP 90314283	A	19901224		
EP 516711	B1	19940413	EP 91905092	A	19910225	199415	
			WO 91US1245	A	19910225		
DE 69101702	E	19940519	DE 601702	A	19910225	199421	
			EP 91905092	A	19910225		
			WO 91US1245	A	19910225		
ES 2052374	T3	19940701	EP 91905092	A	19910225	199429	
ES 2060075	T3	19941116	EP 90314283	A	19901224	199501	
US 5403188	A	19950404	US 90484695	A	19900223	199519	
			US 93137584	A	19931015		
US 5415544	A	19950516	US 90484695	A	19900223	199525	
			WO 91US1245	A	19910225		
			US 92916862	A	19920806		
EP 516751	B1	19950705	EP 91905973	A	19910225	199531	
			WO 91US1244	A	19910225		
DE 69111055	E	19950810	DE 611055	A	19910225	199537	
			EP 91905973	A	19910225		
			WO 91US1244	A	19910225		
US 5591786	A	19970107	US 90484695	A	19900223	199708	
			US 93137584	A	19931015		
			US 95388156	A	19950213		
			US 95444406	A	19950519		
US 5635545	A	19970603	US 90484695	A	19900223	199728	
			US 93137584	A	19931015		
			US 95388156	A	19950213		
KR 175148	B1	19990320	KR 912940	A	19910222	200043	

Priority Applications (No Type Date): US 90484695 A 19900223; US 93137584 A 19931015; US 92916862 A 19920806; US 95388156 A 19950213; US 95444406 A 19950519

Cited Patents: EP 173085; EP 274319; EP 87329; FR 2534803; US 4569342; WO 8302898; DE 3810907; EP 174713; JP 1268613; US 4659786; US 4867680; 01Jnl.Ref; EP 96020; FR 2078675; FR 2374889; US 4227877

# Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 443269	A								
Designated States (Regional): CH DE ES FR GB IT LI NL SE									
WO 9112775	A								
Designated States (National): JP US									
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE									
WO 9112776	A								
Designated States (National): JP US									
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE									
JP 4211602	A	13	A61K-006/08						
EP 516711	A1 E	21	A61C-009/00					Based on patent WO 9112776	
Designated States (Regional): CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE									
EP 516751	A1 E	20	A61C-009/00					Based on patent WO 9112775	
Designated States (Regional): CH DE FR GB LI									
AU 635809	B		C08L-101/00					Previous Publ. patent AU 9169862	
JP 5503459	W	10	A61C-009/00					Based on patent WO 9112775	
JP 5504499	W	18	A61C-009/00					Based on patent WO 9112776	
EP 443269	B1 E	22	A61K-006/10						
Designated States (Regional): CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE									
DE 69004245	E		A61K-006/10					Based on patent EP 443269	
EP 516711	B1 E	9	A61C-009/00					Based on patent WO 9112776	
Designated States (Regional): CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE									
DE 69101702	E		A61C-009/00					Based on patent EP 516711	
Based on patent WO 9112776									
Based on patent EP 516711									
ES 2052374	T3		A61C-009/00					Based on patent EP 443269	
ES 2060075	T3		A61K-006/10					Cont of application US 90484695	
US 5403188	A	12	A61C-005/08					CIP of application US 90484695	
US 5415544	A	11	A61C-009/00					Based on patent WO 9112776	
Based on patent WO 9112775									
EP 516751	B1 E	12	A61C-009/00						
Designated States (Regional): CH DE FR GB LI									
DE 69111055	E		A61C-009/00					Based on patent EP 516751	
Based on patent WO 9112775									
US 5591786	A	12	A61C-009/00					Cont of application US 90484695	
Cont of application US 93137584									
Div ex application US 95388156									
Cont of patent US 5403188									
US 5635545	A	12	A61C-005/08					Cont of application US 90484695	
Cont of application US 93137584									
Cont of patent US 5403188									
KR 175148	B1		A61C-009/00						

# Abstract (Basic): EP 443269 A

Moulding compsns. that are solid at 38 deg.C and have a melting or softening temp. that can be comfortably withstood by oral tissues, comprise a homogeneous mixt. of a thermoplastic material (I), a radical-polymerisable resin (II) and a radical initiator (III).

USE/ADVANTAGE - The compsns. are useful for making dental impressions and models for mfr. of dentures, crowns, bridges etc. After polymerisation of (II), the compsns. retain their shape when heated.

(21pp Dwg.No.1/3)

Abstract (Equivalent): EP 516751 B

A scrim-lined thermoplastic dental impression tray (5,11,21), comprising a flat or curved shell (1a,13,23) of a thermoplastic material comprising a polymer selected from the group consisting of polyesters, polyurethanes, copolymers of ethylene-vinyl acetate, and homopolymers and copolymers of epsilon-caprolactone that is solid at 38deg.C and has a melting or softening point that comfortably can be withstood by oral tissues for example at some temperature between body temperature and about 75deg.C, the shell having on at least one of its major surfaces a firmly-adhered, exposed sheet (3a,15,31) of natural or synthetic woven or nonwoven fabric.

Dwg.1-4/4

EP 443269 B

A moulding composition, comprising a thermoplastic material, the composition being solid at 38 deg. C and having a melting or softening point below 75 deg. C that comfortably can be withstood by oral tissues, characterised in that the thermoplastic material is homogeneously blended with a free-radically polymerisable resin and a free-radical initiator, the composition having semi-thermoplasticity and hot custom memory after the resin is polymerised.

Dwg.0/3

EP 516711 B

A method for preparing a dental model using a preloaded impression tray (5a), comprising the steps of: (a) heating a thermoplastic impression material (7) in the tray until the material melts or softens, the material being a solid at 38 deg. C and having: (i) a softening point that comfortably can be withstood by oral tissues, for example at some temperature between body temperature and about 75 deg.C, (ii) sufficient depth in the tray (5a) and fluidity when softened to conform accurately to adult dentition and the gingival margin, for example having a modified consistency disk test value that is greater than about 21, and (iii) sufficient flexibility when resolidified in the mouth to permit removal of the impression material from teeth without tearing or undesirable distortion; (b) pouring a modeling compound into the impression to form a dental model.

Dwg.1/2

Abstract (Equivalent): US 5635545 A

A dental crown or bridge, the crown or bridge being formed from a composition comprising a thermoplastic, free radically polymerisable material and a free-radical initiator, the composition being solid at 38 deg. C. and having a melting or softening point at a temperature less than 75 deg. C. , the composition having semi-thermoplasticity and hot custom memory after the material is polymerised.

Dwg.0/3

US 5591786 A

A method for making an impression of dental tissue, comprising the steps of:

(a) heating a moulding composition to a molten or softened state, the composition comprising a thermoplastic, free-radically polymerisable material, and a free-radical initiator, the composition being solid at 38deg. C and having a melting or softening point that comfortably can be withstood by oral tissues;

(b) enveloping the tissue with the molten or softened moulding composition and in either order;

(c) cooling the composition so that it solidifies; and

(d) causing or permitting the composition to undergo polymerisation, whereby a semi-thermoplastic dental tissue impression having hot custom memory is obtained.

Dwg.0/3

US 5415544 A

A dental model is prepd. using a preloaded impression tray, by (a)

heating a thermoplastic impression material which is solid at 38 deg. C, until it melts or softens; and (b) pouring a modelling cpd. into the impression to form prod..

Impression material has (i) a softening point that can comfortably be withstood by oral tissues; (ii) depth and fluidity in the tray when softened to conform accurately to adult dentition and the gingival margin; and (iii) flexibility when resolidified in the mouth to permit removal from teeth without tearing or distortion after an impression has been taken.

USE - In mfr. of dentures, crowns, bridges and other oral prostheses.

Dwg.1/2

US 5403188 A

Dental crown or bridge is formed from a homogeneous blend of thermoplastic material, a free-radically-polymerisable resin, and a free-radical initiator. Blend is solid at 38 deg.C having a m.pt. or softening point at less than 75 deg.C. Blend will retain its shape at elevated temp. to melt or soften the compsn. before resin is photopolymerised. Thermoplastic material comprises a polyester or polyurethane.

ADVANTAGE - Has semi-thermoplasticity and hot custom memory after resin is polymerised.

Dwg.0/3

Derwent Class: A23; A96; D21; P32

International Patent Class (Main): A61C-005/08; A61C-009/00; A61K-006/08; A61K-006/10; C08L-101/00

International Patent Class (Additional): A61C-005/00; A61C-005/10; A61K-006/083; A61K-006/087; A61K-006/09; C08F-002/48; C08F-299/00; C08L-053/00; C08L-057/00; C08L-067/00; C08L-067/04; C08L-075/04; C08L-087/00; C08L-057-00; C08L-101-00

?

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

87 EP 0 443 269 B1

10 DE 690 04 245 T 2

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**A 61 K 6/10**  
A 61 K 6/087  
A 61 K 6/08  
A 61 C 9/00  
C 08 L 67/00  
C 08 L 75/04

21	Deutsches Aktenzeichen:	690 04 245.0
86	Europäisches Aktenzeichen:	90 314 283.4
86	Europäischer Anmeldetag:	24. 12. 90
87	Erstveröffentlichung durch das EPA:	28. 8. 91
87	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	27. 10. 93
47	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	11. 5. 94

30 Unionspriorität: 32 33 31

23.02.90 US 484695

73 Patentinhaber:

Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,  
US

74 Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

84 Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

72 Erfinder:

Oxman, Joel D., c/o Minnesota Mining and, St. Paul,  
Minnesota 55144-1000, US; Kangas, Lani S., c/o  
Minnesota Mining and, St. Paul, Minnesota  
55133-3427, US; Ubel, F. Andrew, c/o Minnesota  
Mining and, St. Paul, Minnesota 55133-3427, US

54 Semi-thermoplastische Formmasse mit thermostabilem Formerinnerungsvermögen.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II 53 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 690 04 245 T 2

DE 690 04 245 T 2

GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formpreßzusammensetzungen. Sie betrifft ferner das Nehmen von dentalen Abdrücken, das Herstellen von Zahnprothesen, Kronen, Brücken und anderen im Mund verwendeten Prothesen und das Herstellen von Modellen im allgemeinen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Poly(epsilon-caprolacton) (auch als "Polycaprolacton" bekannt) von hohem Molekulargewicht wird bei der Herstellung von Modellen im allgemeinen und in der Zahnheilkunde als thermoplastische Formpreßzusammensetzung verwendet. Zu den Literaturstellen, in denen Formpreßzusammensetzungen aus Polycaprolacton beschrieben sind, gehören die US-PS 4 835 203 JP, die JP-OSen Kokai 63-171554 und 63-270759 und TONE(R) POLYMERS P-300 UND P-700 High Molecular Weight Caprolacton Polymers (Firmenschrift der Union Carbide Corp. von 1988). Das in JP-OS Kokai 63-171554 beschriebene Polycaprolacton soll in Gegenwart einer kleinen Menge eines Epoxidharzes polymerisierbar sein, das angeblich die Hydrolysebeständigkeit des Polycaprolactons verbessert.

Die Firma Deldent Dental Supplies Co., Ltd., vertreibt ein in der Wärme erweichbares, dem Patienten anpaßbares Schalenmaterial, das als "verformbares Basisabdruckmaterial" oder als Abdruckschale "FBI" bezeichnet wird. Die FBI-Schale wird zum Erweichen in heißes Wasser getaucht, dann im warmen Zustand in den Mund des Patienten eingesetzt und zur Anpassung an den Kieferbogen des Patienten verformt. Es wird gesagt, daß die FBI-Schale beim erneuten Eintauchen in heißes Wasser in ihre ursprüngliche Form zurückkehrt.

In den US-PSen 4 240 415 und 4 483 333 werden orthopädische Stützverbände aus durch Strahlung vernetztem Polycaprolacton beschrieben. In den Patentschriften wird erwähnt, daß dabei "Chemikalien verwendet werden können, die in jedem Molekül zwei oder mehr Doppelbindungen enthalten." Die Stützverbände werden mit Elektronenstrahlen in einer Dosis von einem Mehrfachen von 5 Megarad strahlungsvernetzt.

In der (der US-A-4859742) entsprechenden EP-A-0274319 werden thermoplastische Urethanzusammensetzungen im Gemisch mit radikalisch polymerisierbaren Harzen und freie Radikale abgebenden Initiatoren beschrieben. Diese zur Herstellung von Prothesen verwendbaren Gemische haben Schmelzpunkte über 100°C, d.h. weit über der höchsten für oral verwendbare Zusammensetzungen zulässigen Temperatur.

#### DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Die vorstehend beschriebenen thermoplastischen Formpreßzusammensetzungen haben kein wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis. Das heißt, daß wenn die Zusammensetzungen erhitzt, zu einer gewünschten oder dem Patienten angepaßten Form verformt und danach abgekühlt werden, das so erhaltene Modell kein permanentes Gedächtnis für die dem Patienten angepaßte Form besitzt. Bei seinem Wiedererwärmen kann das erwärmte Modell kriechen oder verformt werden oder vollständig schmelzen. Beim Wiedererwärmen der FBI-Schale kehrt diese angeblich in ihre ursprüngliche (nicht dem Patienten angepaßte) Form zurück. Somit kann durch Wärmeeinwirkung die gewünschte, dem Patienten angepaßte Form beseitigt oder in unerwünschtem Maße verändert werden.

Wir nehmen an, daß keine der bisher im Handel erhältlichen thermoplastischen Formpreßzusammensetzungen für die Verwendung in der Zahnheilkunde ein wärmebeständiges Gedächtnis für die dem Patienten angepaßte Form (oder kurz: "wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis") haben. Die erfindungsgemäßen Formpreßzusammensetzungen haben ein solches wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis, das der Zusammensetzung von dem Anwender absichtlich erteilt (oder ihr aufgedrückt) werden kann. Das Formgedächtnis ist dank seiner Wärmebeständigkeit dem normalen thermoplastischen Verhalten der Zusammensetzung gewachsen, das die Zusammensetzung vor dem Aufdrücken des Gedächtnisses zeigt. Man kann daher sagen, daß die Zusammensetzungen nicht thermoplastisch, sondern halbthermoplastisch sind.

Die Erfindung schafft eine Formpreßzusammensetzung, die zum Abdrucknehmen in der Zahnheilkunde und zum Herstellen von Modellen im allgemeinen geeignet ist, wenigstens teilweise

aus einem thermoplastischen Material (wie Polycaprolacton) besteht, bei 38°C fest ist und einen Schmelz- oder Erweichungspunkt unter 75°C hat, der für Mundgewebe nicht unangenehm ist, und ist dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material mit einem radikalisch polymerisierbaren Harz (z.B. einem Urethandiacrylat-Oligomer) und einem freien Radikale abgebenden Initiator (z.B. einem bei sichtbarem Licht wirksamen Photoinitiator) homogen gemischt ist und daß die Zusammensetzung halbthermoplastisch ist und nach der Polymerisation des Harzes ein wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis hat.

Die Erfindung schafft ferner ein Verfahren zum Abdrucken von Dentalgewebe mit folgenden Schritten: a) das Gewebe wird mit einer geschmolzenen oder erweichten Formpreßzusammensetzung umgeben, die aus dem vorstehend angegebenen homogenen Gemisch besteht, und in beliebiger Reihenfolge b) die Zusammensetzung zu ihrem Verfestigen abgekühlt wird c) eine Polymerisation des radikalisch polymerisierbaren Harzes bewirkt oder gestattet wird, so daß ein verwendbarer thermoplastischer Abdruck von Dentalgewebe mit einem wärmebeständigen anwendungsspezifischen Formgedächtnis erhalten wird.

Die erfindungsgemäßen Formpreßzusammensetzungen haben im warmen und kühlen Zustand verbesserte physikalische Eigenschaften, insbesondere wenn eine aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellte anwendungsspezifische Form unabsichtlich oder absichtlich erhöhten Temperaturen ausgesetzt wird.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

Figur 1 erläutert in einem Graphen die Abhängigkeit der Viskosität vom Gehalt an Acrylatharz in Prozent bei den Zusammensetzungen der Versuche 1 bis 11 des BEISPIELS 1.

Figur 2 erläutert in einem Graphen für die Zusammensetzungen der Versuche 1, 6, 7, 10 und 11 des Beispiels 1 die Abhängigkeit des Speichermoduls vom Gehalt an Acrylatharz in Prozent.

Figur 3 erläutert in einem Graphen den Verlauf des Speichermoduls der Zusammensetzungen der Versuche 1 und 2 des BEISPIELS 1, wobei der Zusammensetzung des Versuchs 2 unter



verschiedenen Bedingungen ein wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis erteilt worden ist.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

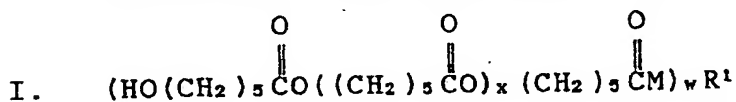
In den erfindungsgemäßen Formpreßzusammensetzungen können verschiedene thermoplastische Materialien verwendet werden. Bei der Auswahl des thermoplastischen Materials müssen der gewünschte Verwendungszweck der Formpreßzusammensetzung und die gewünschten Eigenschaften der Zusammensetzung im schmelzflüssigen oder erweichten ("warmen") Zustand und im festen ("kühlen") Zustand berücksichtigt werden. Der warme Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur zwischen der Körpertemperatur (etwa 38°C) und der höchsten für Mundgewebe nicht unangenehmen Temperatur unter mäßigem Druck (Handdruck) ein beträchtlicher Massenstrom der Zusammensetzung der Formpreßzusammensetzung erzielt wird. Es wird angenommen, daß diese Höchsttemperatur im allgemeinen bei etwa 75°C liegt, wobei jedoch ein Maximum von etwa 65°C bevorzugt wird. Der kühle Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß die Festigkeit und Steifigkeit so hoch sind, daß mit der Formpreßzusammensetzung ein genügend genauer Dentalabdruck hergestellt werden kann und daß bei Temperaturen unter 38°C unter mäßigem Druck nur ein minimaler erkennbarer Massenstrom auftritt.

Dank ihrer Eigenschaften im warmen und kalten Zustand kann die Formpreßzusammensetzung auf eine mäßige Temperatur erwärmt, im warmen Zustand im Mund durch Verformen von Hand der Form von hartem und weichem Mundgewebe angepaßt werden und zum Herstellen eines im wesentlichen starren Modells im Mund abgekühlt werden.

Zu den typischen geeigneten thermoplastischen Materialien gehören Polyester und Polyurethane, wie sie in den US-PSen 3 382 202, 4 059 715, 4 182 829, 4 327 013, 4 361 538, 4 552 906 und 4 569 342 beschrieben sind, und Copolymere, wie sie in den US-PSen 4 659 786, 4 740 245 und 4 768 951 beschrieben sind. Das thermoplastische Material ist vorzugsweise ein Homopolymer oder Copolymer von Epsilon-Caprolacton. Das Polycaprolacton kann gegebenenfalls eigenschaftsmodifizierende oder vernetzbare funktionelle Gruppen

(z.B. Hydroxyl-, Acrylat-, Methacrylat-, Epoxid-, Isocyanato- oder Vinylgruppen) enthalten.

Bevorzugte Polycaprolactone haben die Formel



in der  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder eine aromatische oder geradkettige oder verzweigte aliphatische Hauptkette ist, die gegebenenfalls einen oder mehrere nichtstörende Substituenten, wie Hydroxyl- oder Amingruppen enthalten kann,  $w$  gleich 1 ist, wenn  $\text{R}^1$  Wasserstoff ist,  $w$  sonst einen durchschnittlichen Wert von etwa 1 bis 4 hat,  $M$  Sauerstoff oder  $-\text{NR}^2-$  ist, wobei  $\text{R}^2$  Wasserstoff oder eine nichtstörende aromatische oder aliphatische Gruppe ist, und das Produkt  $w$  mal  $x$  größer als etwa 35 ist.

Man kann auch Gemische von Polycaprolactonen verwenden. Besonders bevorzugt werden Gemische von Polycaprolactonen mit hohem Molekulargewicht (z.B. mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht über etwa 20 000) und solchen mit niedrigem Molekulargewicht (z.B. mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht unter etwa 20 000), wobei das Gemisch bei  $38^\circ\text{C}$  fest ist und einen für Mundgewebe nicht unangenehmen Schmelz- oder Erweichungspunkt hat.

Zu den bevorzugten im Handel erhältlichen Polycaprolacton-Polymeren gehören die Polycaprolactone "TONE P-700" und "TONE P-767" (Molekulargewicht 40 000) und "TONE P-300" (Molekulargewicht 10 000), die von Union Carbide erhältlich sind, und die Polycaprolactone "CAPA" "630" (Molekulargewicht 30 000), "640" (Molekulargewicht 40 000), "650" (Molekulargewicht 50 000) und "656" (Molekulargewicht 56 000), die von Interlox erhältlich sind.

Das radikalisch polymerisierbare Harz enthält mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, Oligomer oder Polymer, das zur Additionspolymerisation geeignet ist. Zu den geeigneten Monomeren gehören mono-, di- oder polyfunktionelle Acrylate und Methacrylate, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat,  $n$ -Hexylacrylat, Styrylacrylat, Allylacrylat, Glycerindiacrylat,

Glycerintriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propandiol-diacrylat, 1,3-Propandiol-dimethacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat, 1,2,3-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexan-diol-diacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritol-tetraacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Sorbit-hexacrylat, Biss[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethyl-methan, Bis[1-(2-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphenyldi-methylmethan, Trishydroxyethylisocyanurattriacrylat, Beta-Methacrylamineethylmethacrylat und Gemische derselben. Zu den geeigneten Monomeren gehören ferner ungesättigte Amide, wie Methylen-bisacrylamid, Methylen-bismethacrylamid, 1,6-Hexa-methylen-bisacrylamid und Diethylentriamin-tris-acrylamid. Zu den geeigneten oligomeren oder polymeren Harzen gehören Poly-alkylenglykole mit einem Molekulargewicht von 200 bis 500, acrylierte oder methacrylierte Oligomere, z.B. gemäß der US-PS 4 642 126, acrylierte Urethane, z.B. "SARTORMER" 9503, 9504 und 9505 (Sartomer Corp.), "INTEREZ" CMD 8803, 8804 und 8805 (Radcure Specialities, Inc.) und "PHOTOMER" 6060, 6110 und 6160 (Henkel Corp.) sowie acrylierte Polyesteroligomere, wie "EBERCRYL" 830 (Radcure Specialities, Inc.). Gegebenen-falls kann man Gemische von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, Oligomeren oder Polymeren verwenden.

Das radikalisch polymerisierbare Harz kann gegebenen-falls mit einem üblichen chemischen Initiatorsystem gehärtet werden, z.B. mit einer Kombination eines Peroxids und eines Amins. Bei den chemischen Härteinitiatoren müssen jedoch die Bestandteile vor ihrer Verwendung wenigstens zum Teil von-einander getrennt sein. Vorzugsweise wird das Harz mit einem Photoinitiator, gegebenenfalls in Kombination mit einem geeigneten Photosensibilisator oder Beschleuniger, gehärtet. Der Photoinitiator soll geeignet sein, bei einer Wellenlänge zwischen 200 und 800 nm freie Radikale für eine Additions-polymerisation zu erzeugen. Zu den geeigneten Photoinitia-toren gehören Alpha-Diketone, Monoketale von Alpha-Diketonen oder Ketoaldehyden, Acyloine und die entsprechenden Ether, mit Chromophoren substituierte Halogenmethyl-s.triazine, mit Chromophoren substituierte Halogenmethyloxadiazole,

Aryliodoniumsalze und andere handelsübliche, auf Ultraviolettlicht (UV-Licht) und sichtbares Licht ansprechende Photoinitiatoren. Zu den bevorzugten Photoinitiatorsystemen gehören ein Mono- oder Diketon-Photoinitiator zusammen mit einer geeigneten Donorverbindung oder einem geeigneten Beschleuniger. Beispiele derartiger Systeme sind in den US-PSen 3 427 161, 3 756 827, 3 759 807, 4 071 424, 4 828 583 und 4 828 583, der GB-PS 1 304 112, der veröffentlichten europäischen Patentanmeldung 150 952 und dem Chem. Abs. 95:225704U beschrieben.

Je nach dem beabsichtigten Verwendungszweck können die erfindungsgemäßen Formpreßzusammensetzungen die verschiedenartigsten Hilfsstoffe enthalten. Zu den geeigneten Hilfsstoffen gehören Lösungsmittel, Verdünnungsmittel, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, anorganische oder organische faserige oder feinteilige verstärkende oder streckende Füllstoffe, Thixotropiermittel, Indikatoren, Inhibitoren, Stabilisatoren, UV-Absorber, Medikamente (z.B. auslaugbare Fluoride), Biozide und dergleichen. Bei ihrer Verwendung für einen Patienten anpaßbare Schalen enthält die Formpreßzusammensetzung vorzugsweise einen oder mehrere Füllstoffe, die die Relaxationsspannung der Zusammensetzung bei 60°C im Gleichgewicht halten. Die Schale besteht vorzugsweise wenigstens teilweise aus einem homogenen Gemisch eines thermoplastischen Materials (z.B. Polycaprolacton) und einem thixotropen Füllstoff (z.B. Siliciumdioxid) im Submikronbereich. Die Schale hat eine solche Form und eine solche Größe, daß sie im Mund verwendet werden kann, und das Gemisch ist bei 38°C ein Feststoff mit einem Speichermodul ( $G'$ ) von mindestens  $10^9$ , ist bei einer für Mundgewebe nicht unangenehmen Temperatur ein von Hand verformbarer halbfester Stoff mit einem Speichermodul zwischen etwa  $10^6$  und etwa  $10^{10}$  und hat bei 60°C eine Gleichgewichtsrelaxationsspannung ( $\tau_e$ ) von mehr als etwa 500 dyn/cm<sup>2</sup>.

Die Arten und Mengen der Bestandteile der erfindungsgemäßen Formpreßzusammensetzungen werden empirisch gewählt. Das thermoplastische Material und das radikalisch polymerisierbare Harz sind vorzugsweise in einer "größeren Menge"

bzw. einer "kleineren Menge" vorhanden. Damit soll gesagt werden, daß die Zusammensetzung vorzugsweise zu einem größeren Anteil in Gewichtsprozent aus thermoplastischem Material besteht als aus polymerisierbarem Harz.

Die Zusammensetzung soll im wesentlichen homogen bleiben (d.h. es soll keine makroskopische Phasentrennung und kein Absitzen von Füllstoff vorkommen). In Abhängigkeit von den Wirkungen eines gegebenenfalls aufgedruckten wärmebeständigen anwendungsspezifischen Formgedächtnisses soll die Zusammensetzung die gewünschten physikalischen Eigenschaften vorzugsweise auch dann besitzen, wenn sie wiederholt zwischen dem warmen und dem kühlen Zustand wechselt. Infolgedessen kann die Wahl der Bestandteile zum Teil von dem Wunsch geleitet werden, die Homogenität und die thermische Umkehrbarkeit zu wahren. Ferner soll die Menge des polymerisierbaren Harzes und des Initiators so groß sein, daß das wärmebeständige anwendungsspezifische Formgedächtnis in genügendem Maße erzielt wird. Bei einer Verwendung des Harzes in kleineren Mengen kann die Kriechneigung höher sein, nachdem der Zusammensetzung das anwendungsspezifische Formgedächtnis erteilt worden ist. Bei größeren Harzmengen kann die Elastizität geringer sein.

Als weitere Richtlinie wird empfohlen, das thermoplastische Material, das polymerisierbare Harz, den Initiator und den Füllstoff zum Abdrucknehmen in der Zahnheilkunde wie folgt zu wählen:

Bestandteil	Bevorzugter Anteil in Gew.-%
Thermoplastisches Material	bis zu 90
Polymerisierbares Harz	bis zu 50
Initiator	bis zu 10
Füllstoff	0 bis 70

Die Bestandteile der Formpreßzusammensetzung können von Hand oder mechanisch gemischt werden. Vorzugsweise werden die Bestandteile so erwärmt, daß das thermoplastische Material schmilzt; sie können gegebenenfalls aber auch bei niedrigeren Temperaturen gemischt werden. Man kann jede geeignete Mischvorrichtung verwenden. Dazu gehören mit einem Rührwerk

versehene Kessel, Extruder, Mischwalzwerke für Gummi und dergl.

Die Formpreßzusammensetzung kann in verschiedenen Formen hergestellt werden. Dazu gehören vorgeformte Blätter, bogenförmige Schalen, Stränge, Knöpfe, in Bahnen aus Geweben oder Vliesstoffen und dergl. Die Zusammensetzung kann nach verschiedenen Verfahren geformt werden. Zu diesen gehören das Extrudieren und das Spritzgießen und das Verarbeiten von Materialbahnen mit einer Rakel oder Walzen. Die Zusammensetzung kann im nicht eingewickelten Zustand oder von einer Verpackung lose umhüllt oder in Verpackungen verkauft werden, die aus Rohren, Spritzen, flexiblen Kunststoffhüllen, Schalen aus Kunststoff oder Metall und dergl. bestehen können. Die Zusammensetzung kann in einer, zwei oder mehreren Schichten extrudiert oder gegossen werden (z.B. mit aplanaren Schichten oder einen Kern und einen Mantel bildenden Schichten), wobei jede Schicht eine gewählte Schmelztemperatur und Viskosität, einen gewählten Modul, eine gewählte Klebrigkeit oder gewählte andere gewünschte physikalische Eigenschaften haben kann.

Zum Überführen der Formpreßzusammensetzung aus dem kühlen in den warmen Zustand kann man verschiedene Energiequellen verwenden. Die Zusammensetzung kann in ein erhitztes Bad getaucht werden, das eine geeignete inerte Flüssigkeit (z.B. Wasser oder eine fluorchemische Flüssigkeit) enthält, in der die Zusammensetzung weder in ihrem kühlen noch in ihrem warmen Zustand löslich ist oder quillt. Ferner kann die Zusammensetzung mit Hilfe von Wärmequellen erweicht werden, zu denen eine Heißluftpistole, eine Heizplatte, ein üblicher Ofen, ein Infrarotheizgerät oder ein Mikrowellenofen gehören. Die Zusammensetzung kann in einen Beutel, eine Spritze oder einen anderen Behälter aus Kunststoff eingeschlossen werden, der (z.B. elektrisch) erhitzt oder einem oder mehreren der vorgenannten Erhitzungsverfahren unterworfen wird.

Zum Überführen der Formpreßzusammensetzung aus einem warmen in einen kühlen Zustand muß Wärmeenergie abgezogen werden und können verschiedene Kühlverfahren angewendet

werden. Das Kühlen kann unter Umgebungsbedingungen in Gegenwart nur von Luft erfolgen. Zum Beschleunigen des Kühlens kann man Druck- oder Saugluft, kaltes Wasser oder Eis verwenden oder Wärmesenken, z.B. tiefgekühlte Kältepackungen oder flexible Beutel, die niedrigsiedende inerte Flüssigkeiten enthalten. Von besonderem Interesse für die Verwendung in der Zahnheilkunde und der Orthopädie sind tiefgekühlte Kältepackungen in flexiblen Beuteln, die entsprechend den Konturen des zu kühlenden Modells vorgeformt worden sind. Beispielsweise kann man ein tiefgekühltes Kühlmittel enthaltende, flexible Beutel in Form eines vollen Bogens oder Quadranten herstellen und in Berührung mit der warmen Zusammensetzung intraoral anordnen. Analog kann man eine kühlmittelgefüllte große Decke um einen orthopädischen Stützverband oder eine Schiene herumlegen, der bzw. die aus einer Formpreßzusammensetzung gemäß der Erfindung hergestellt worden ist.

Der Formpreßzusammensetzung wird das wärmebeständige anwendungsspezifische Formgedächtnis erteilt, indem das radikalisch polymerisierbare Harz und der Initiator veranlaßt werden oder ihnen gestattet wird, zu erhärten (z.B. indem eine einen Photoinitiator enthaltende Zusammensetzung einer geeigneten Lichtquelle ausgesetzt wird). Die Polymerisation kann stattfinden, bevor oder nachdem das erwärmte und erweichte Modell abkühlen gelassen wird. Eine nach dem Abkühlen erfolgende Polymerisation dauert jedoch gewöhnlich länger. Nach der Polymerisation hat das Modell vorzugsweise noch eine solche Elastizität, daß es von hinterschnittenen Flächen, z.B. den in der Mundhöhle gewöhnlich vorhandenen Hinterschnidungen, entfernt werden kann.

Das polymerisierte und abgekühlte Modell hat ein wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis. Daher ist es der Wärme und Manipulationsspannungen besser gewachsen als es bei nur aus dem thermoplastischen Material bestehenden Modellen der Fall ist. Bei einer unabsichtlichen Verformung des Modells kann dieses in die anwendungsspezifische Form zurückgeführt werden, indem es im spannungsfreien Zustand wiedererhitzt wird. Beispielsweise kann das Modell in ein

Heißwasserbad getaucht und nach der Rückkehr in die anwendungsspezifische Form zum Abkühlen herausgenommen werden. Solange es sich noch im warmen Zustand befindet, ist es flexibel und ist daher halbthermoplastisch. Somit kann die anwendungsspezifische Form gegebenenfalls korrigiert werden.

Man kann die Formpreßzusammensetzung in einem vereinfachten System zum Nehmen von Abdrücken in der Zahnheilkunde verwenden. In den üblichen Systemen zum Nehmen von Abdrücken wird ein oder werden mehrere fließfähige elastomere Materialien von niedriger Viskosität verwendet, z.B. ein Alginat, Hydrokolloid, Polyvinylsiloxan, Polyether oder Polysulfid, das in einer ziemlich starren bogenförmigen Schale aus klebstoffüberzogenem Kunststoff oder Metall enthalten ist. Häufig wird das elastomere Material sowohl auf das nachzubildende Zahngewebe als auch auf die Schale aufgetragen. Das elastomere Material und die es umgebende Schale werden dann gegen das Zahngewebe gepreßt und in dieser Stellung gehalten, bis das elastomere Material erhärtet ist. Für dieses übliche Verfahren sind mehrere Materialien und Schritte erforderlich, und es ist mit einem Materialverlust und ziemlich langen Abbindezeiten verbunden.

Gemäß der Erfindung kann man zum Abdrucknehmen eine einzige Lage oder eine Doppellage aus einer thermoplastischen Formpreßzusammensetzung verwenden. Das aus einer einzigen Schicht bestehende Modell oder mindestens eine Schicht des zweischichtigen Modells wird aus einer erfindungsgemäßen Formpreßzusammensetzung hergestellt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird aus zwei koextrudierten thermoplastischen Schichten ein flaches Blatt oder eine vorgeformte bogenförmige Schale hergestellt. Die physikalischen Eigenschaften jeder Schicht sollen teilweise den Eigenschaften einer üblichen starren Schale bzw. des elastomeren Materials entsprechen. Bei einer geeigneten erhöhten Temperatur nimmt die "Schalenschicht" den Zustand einer anpassungsfähigen, nicht klebfähigen Schmelze an (so daß der warmen Schalenschicht von Hand eine anwendungsspezifische Schalenform erteilt werden kann) und ist die Elastomerschicht gut fließfähig und hat sie



ein gutes Fließvermögen und eine niedrige Viskosität (so daß die warme Elastomerschicht um den Zahn herumfließen und ein genaues Modell bilden kann). Das warme doppelschichtige Gebilde kann leicht eingesetzt und zum Herstellen eines genauen Abdrucks verwendet werden und ermöglicht eine sparsame Verwendung von Materialien. Das Abkühlen kann schnell erfolgen und dauert weniger lang als das Erhärten eines üblichen Abdruckes. Nach dem Abkühlen ist die Schalenschicht so starr, daß beim Herausnehmen des Abdruckes aus dem Mund oder bei der darauffolgenden Verformung kaum eine Gefahr einer Verformung besteht. Wenn die Schalenschicht aus einer Formpreßzusammensetzung gemäß der Erfindung besteht und nach dem Herstellen der gewünschten anwendungsspezifischen Form polymerisiert wird, ist die Schalenschicht dank ihres wärmebeständigen anwendungsspezifischen Formgedächtnisses vor einem Kriechen und einer Verformung weitgehend geschützt. Die Elastomerschicht ermöglicht das Nehmen eines stabilen und genauen Abdruckes von hartem und weichem Mundgewebe. Wenn die Elastomerschicht aus einer Formpreßzusammensetzung gemäß der Erfindung hergestellt wird, trägt das wärmebeständige anwendungsspezifische Formgedächtnis der Elastomerschicht zum Herstellen von genauen Stützverbänden bei, wenn man Ersatzstoffe für erhitzten Hartgips, z.B. Heißschmelzthermoplaste, verwendet. In beiden Ausführungsformen kann das Modell mit der Post versandt und erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden und ist dabei die Gefahr herabgesetzt, daß das Modell schmilzt oder auf andere Weise bleibend verformt wird.

Gegebenenfalls kann eine an einem Patienten anpaßbare Schale zum Abdrucknehmen aus einer erfindungsgemäßen Formpreßzusammensetzung hergestellt und mit einem üblichen elastomeren Abdruckmaterial (z.B. einem Siliconelastomer) gefüllt werden. Wenn man die Schale im Mund verformt, bevor (oder gegebenenfalls nachdem) sie mit Elastomer gefüllt wird, werden nur ein kleines Schalenvolumen und eine kleine Menge Elastomer benötigt.

Für die erfindungsgemäßen Formpreßzusammensetzungen gibt es zahlreiche weitere Verwendungen. Beispielsweise können sie zum Herstellen von Kronen, Brücken, Zahnprothesen, Schienen

und künstlichen Zähnen verwendet werden. Man kann sie auch zum Herstellen von verformbaren orthopädischen Stützverbänden und Schienen verwenden. Sie können zum Herstellen von Modellen verwendet werden, z.B. bei der Herstellung von Werkzeugen und Düsen. Sie sind allgemein für Zwecke verwendbar, bei denen genau geformte Gegenstände schnell hergestellt werden sollen.

Nachstehend wird die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen erläutert, in denen, soweit nichts anderes gesagt wird, alle Teile und Prozentsätze auf Gewichtsbasis angegeben sind.

#### BEISPIEL 1

70 Teile "TONE P-767" (ein Polycaprolacton mit dem Molekulargewicht 40 000) und 30 Teile "SR-9503" (ein Urethandiacrylat-Oligomer) wurden in ein offenes Gefäß eingebracht und in einem Ofen auf 80°C erhitzt, bis beide Komponenten flüssig waren. Das Gefäß wurde in ein Wasserbad von 80°C eingesetzt, und das Gemisch wurde gerührt, bis es homogen war. Beim Arbeiten unter einer Dunkelkammerlampe wurden unter Rühren 0,50 Teil Campherchinon ("CPQ") und 0,50 Teil p-Ethyl-dimethylaminobenzoat ("EDMAB") in dem Gemisch gelöst. Das so erhaltene Gemisch wurde auf eine Polyesterfolie gegossen, die auf einer horizontalen Plattform lag. Auf die schmelzflüssige Masse wurde eine zweite Polyesterfolie gelegt. Mit einer Walze wurde das Gemisch zu Blättern mit einer Dicke von etwa 2 bis 4 mm verformt. Die Blätter waren im warmen Zustand durchsichtig und wurden nach dem Kühlen unter einem Strom kalten Wassers lichtundurchlässig.

Nach einem ähnlichen Verfahren wurden eine (100% Polycaprolacton enthaltende) Kontrollzusammensetzung und fünfzehn weitere Gemische von Polycaprolacton und Acrylat hergestellt. In der nachstehenden TABELLE I sind die Arten und Mengen der in den einzelnen Zusammensetzungen verwendeten Polycaprolactone ("PCL") und Acrylate sowie für jede Zusammensetzung mehrere physikalische Kennwerte angegeben. Die Viskosität im warmen Zustand wurde bei 65°C mit einem rheometrischen dynamischen Viskosimeter (Rheometrics, Inc.) gemessen) das

mit einer maximalen Verformung von 20% und einer Verformungsgeschwindigkeit von 1 Radian/sek betrieben wurde.

Der Speichermodul von unter verschiedenen Bedingungen gehärteten Proben im kühlen Zustand wurde mit dem rheometrischen dynamischen Viskosimeter gemessen, das mit einer maximalen Verformung von 1,4% und einer Verformungsgeschwindigkeit von 10 Radian/sek betrieben wurde. Die Proben wurden 1) nicht bestrahlt, 2) unter "kalten" Bedingungen bestrahlt, wobei die Probe in der anwendungsspezifischen Form auf 25°C gehalten und 2 min mit einer Dentalhärtelampe "VISILUX 2" von 3M bestrahlt wurde und 3) mit derselben Lampe und ebensolang wie in 2) unter "heißen" Bedingungen bestrahlt wurde, während die Probe in der anwendungsspezifischen Form auf etwa 50 bis 55°C gehalten wurde. Diese drei Bedingungen werden in den nachstehenden Tabellen mit "NIR" (nicht bestrahlt), "IR kalt" (im kalten Zustand bestrahlt) und "IR heiß" (im heißen Zustand bestrahlt) bezeichnet.

Zur Bewertung der Maßhaltigkeit wurde eine modifizierte Version des Tests gemäß der American Dental Association (ADA) Test Specification No. 19 (J.A.D.A., 94, 733 (1977)) durchgeführt. Jede Formpreßzusammensetzung wurde bis zum Schmelzen auf 80°C erhitzt und in die in der Test Specification beschriebene, linierte Form gegossen. Auf die schmelzflüssige Zusammensetzung wurde eine durchsichtige starre Platte gelegt und mit einer Klemme an der linierten Form befestigt. Ausgewählte Proben der Zusammensetzung wurden unbestrahlt gelassen oder im heißen Zustand bestrahlt. Die schmelzflüssige Zusammensetzung wurde bei Zimmertemperatur 5 min erhärten gelassen. Ausgewählte Formzusammensetzungen wurden im kalten Zustand bestrahlt. Die Klemme und die erstarrte Formpreßzusammensetzung wurden der Form entnommen, und das so erhaltene Modell wurde 24 Stunden bei  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von  $50 \pm 5\%$  gelagert. Zum Bestimmen der Maßhaltigkeit wurden mit einem optischen Komparator die Abstände zwischen den Skalenstrichen auf dem Modell und auf der mit Meßstrichen versehenen Form verglichen.

TABELLE I

Vers. Nr.	PCL		Acrylat		Visko- sität 65°C kPa.s	Modul, 30°C dyn/cm <sup>2</sup> · 10 <sup>9</sup>			Maßhaltigkeit % Schrumpfung		
	Art	Teile	Art	Teile		IR NIR <sup>2</sup>	IR kalt <sup>3</sup>	IR heiß <sup>4</sup>	IR NIR	IR kalt	IR heiß
1	P-767 <sup>1</sup>	100	ohne	0	8,5	11,7	NM <sup>5</sup>	NM	0,70	NM	NM
2	"	70	SR-9503 <sup>6</sup>	30	5,27	4,2	7,8	5,5	0,47	0,49	0,55
3	"	55	"	45	0,92	0,9	5,2	5,6	NV <sup>7</sup>	0,40	0,45
4	"	70	SR-9504 <sup>8</sup>	30	3,51	5,9	4,9	4,5	0,54	0,58	0,53
5	"	55	"	45	1,28	3,3	4,3	8,3	0,57	0,57	0,51
6	"	70	SR-9505 <sup>9</sup>	30	3,50	6,1	11,0	9,2	0,58	0,56	0,49
7	"	55	"	45	2,04	3,8	10,0	13,9	NV	0,28	0,41
8	"	70	CMD-8803 <sup>10</sup>	30	3,28	0,01	6,2	9,7	0,51	0,35	0,46
9	"	55	"	45	0,62	0,8	6,4	4,8	NM	0,34	0,41
10	"	70	CMD-8805 <sup>11</sup>	30	2,36	9,1	24,1	16,9	0,57	0,69	0,70
11	"	55	"	45	1,13	3,8	0,2	31,3	0,38	0,66	0,73
12	"	70	230 <sup>12</sup>	30	1,14	7,6	8,2	7,3	NV	0,41	0,50
13	"	55	"	45	1,54	5,6	5,7	6,7	NV	0,25	0,44
14	"	70	4287 <sup>13</sup>	30	1,27	6,1	9,2	8,6	0,43	0,59	0,58
15	"	55	"	45	0,49	4,1	6,3	4,5	0,39	0,53	0,49
16	"	70	830 <sup>14</sup>	30	0,01	0,03	19,0	11,6	0,32	0,83	0,63
17	"	55	"	45	0,003	NM	12,7	5,5	0,23	1,01	1,16

- 1 "TONE P-767", ein Polycaprolacton mit dem Molekulargewicht 40 000 (Union Carbide Corp.)
- 2 "NIR" - nicht bestrahlt
- 3 "IR kalt" - im kalten Zustand bestrahlt
- 4 "IR heiß" - im heißen Zustand bestrahlt
- 5 "NM" nicht gemessen
- 6 "SR-9503", ein Urethandiacrylat-Oligomer (Sartomer Corp.)
- 7 "NV" - eine Messung wurde versucht, aber wegen der ungenügenden Nachbildung der Form nicht aufgezeichnet.
- 8 "SR-9504", ein Urethandiacrylat-Oligomer (Sartomer Corp.)
- 9 "SR-9505", ein Urethandiacrylat-Oligomer (Sartomer Corp.)
- 10 "CMD-8803", ein Urethandiacrylat-Oligomer (Radcure Specialties, Inc.)
- 11 "CMD-8805", ein Urethandiacrylat-Oligomer (Radcure Specialties, Inc.)
- 12 "Ebercryn 230", ein Urethanacrylat (Radcure Specialties, Inc.)

- 13 "Ebercryl 4287", ein aromatisches Urethanacrylat  
(Radcure Specialties, Inc.)
- 14 "Ebercryl 830", ein Polyesterhexycrylat  
(Radcure Specialties, Inc.)

Aus den vorstehenden Daten geht hervor, in welchem Ausmaß ein Herabsetzen der Viskosität im warmen Zustand, eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls im kühlen Zustand und eine Herabsetzung der Schrumpfung erzielt werden können, wenn man Polycaprolactone mit einem radikalisch polymerisierbaren Harz und einem Photoinitiator mischt und das Gemisch unter heißen oder kalten Bedingungen bestrahlt. Die Daten sind ferner in den Figuren 1 und 2 dargestellt. Figur 1 stellt in einem nichtgeglätteten Graphen für die Versuche 1 bis 11 der TABELLE I die Abhängigkeit der Viskosität bei 65°C von dem Prozentsatz des polymerisierbaren Harzes dar. Die Kurven A bis E verbinden die Meßwertpunkte für Gemische, die die polymerisierbaren Harze "SR-9503", "SR-9504"; "SR-9505", "CMD-8803" bzw. "CMD-8805" enthielten.

In der Figur 2 ist durch einen nichtgeglätteten Graphen die Abhängigkeit des Speichermoduls bei 30°C von dem prozentuellen Gehalt an polymerisierbarem Harz für die Zusammensetzungen der Versuche 1, 6, 7, 10 und 11 dargestellt. Die Kurven F, G und H gelten für Zusammensetzungen mit dem polymerisierbaren Harz "SR-9505" (Versuch 6 und 7) im nichtbestrahlten Zustand, im kalt bestrahlten Zustand und im heiß bestrahlten Zustand. Die Kurven I, J und K gelten für Zusammensetzungen, die das polymerisierbare Harz "CMD-8805" (Versuch 10 und 11) im nichtbestrahlten Zustand, im kalt bestrahlten Zustand und im heiß bestrahlten Zustand enthielten. Aus den Kurven geht hervor, daß bei den bestrahlten Zusammensetzungen der Modul besser war als bei den nichtbestrahlten Zusammensetzungen.

In der Figur 3 ist durch einen nichtgeglätteten Graphen die Abhängigkeit des Speichermoduls von der Temperatur für den Versuch 1 (Kurve L) und den Versuch 2 (Kurven M, N und O) der TABELLE I dargestellt. Die Messungen wurden mit einem rheometrischen dynamischen Viskosimeter durchgeführt, das mit

einer maximalen Verformung von 1,4% und einer Verformungsgeschwindigkeit von 10 Radian/sek betrieben wurde. Die Kurve L betrifft einen Kontrollversuch, in dem die beträchtliche Herabsetzung des Moduls festgestellt wurde, die erhalten wird, wenn die Temperatur der Formpreßzusammensetzung höher ist als ihre Schmelz- oder Erweichungstemperatur. In den Kurven M bis O ist der Modul des aus dem Polycaprolacton und dem polymerisierbaren Harz bestehenden Gemisches im nichtbestrahlten, kalt bestrahlten und heiß bestrahlten Zustand dargestellt. Aus den Kurven N und O erkennt man, daß der Modul hoch bleibt und von der Temperatur im wesentlichen nicht beeinflußt wird. Somit haben diese Zusammensetzungen eine beträchtlich höhere Wärmebeständigkeit.

#### BEISPIEL 2

20 Teile "IMSIL A-25", eines aus gemahlenem Quarz bestehenden Füllstoffes (Illinois Minerals) wurden unter Rühren in ein offenes Gefäß eingebracht, das 24,5 Teile des Urethanacrylat-Oligomers "CMD-8805", 0,5 Teil CPQ und 1,0 Teil EDMAB enthielt. Das Gemisch wurde bei 80°C gerührt, bis es homogen war. Dann wurden 54 Teile Polycaprolacton "TONE P-767" in das Gefäß eingebracht und wurde das Gemisch bei 80°C gerührt, bis es schmelzflüssig war.

In einer ähnlichen Arbeitsweise wurden eine füllstofffreie Kontrollzusammensetzung und acht weitere Zusammensetzungen hergestellt, die verschiedene Arten und Mengen von Füllstoffen enthielten. In der nachstehenden Tabelle II sind für jede Zusammensetzung die Mengen an Polycaprolacton ("PCL") und polymerisierbarem Harz ("Harz") sowie die Module von Zusammensetzungen angegeben, die nicht bestrahlt worden waren ("NIR") bzw. kalt bestrahlt worden waren ("IR kalt").

TABELLE II

Vers. Nr.	PCL-Menge	Harzmenge	Füllstoff		Modul, 30°C dyn/cm <sup>2</sup> · 10 <sup>8</sup>	
			Art	Menge	NIR	IR kalt
1	74,0	24,5	-	-	3,2	8,1
2	54,0	24,5	"IMSIL" <sup>1</sup>	20	5,1	7,1
3	39,0	19,5	"	40	NM <sup>2</sup>	2,8
4	54,0	24,5	"VICRON" <sup>3</sup>	20	1,5	8,6
5	39,0	19,5	"	40	NM	9,1
6	54,0	24,5	"DUROSIL" <sup>4</sup>	20	7,0	8,1
7	54,0	24,5	"OX-50" <sup>5</sup>	20	6,8	6,7
8	54,0	24,5	behandeltes "OX-50" <sup>6</sup>	20	3,9	9,4
9	54,0	24,5	Quarz <sup>7</sup>	20	8,4	6,9

1 Quarzfüllstoff "IMSIL A-25" (Illinois Minerals)

2 NM = nicht gemessen

3 Calciumcarbonat "VICRON" (Pfizer Corp.)

4 Siliciumdioxid "DUROSIL" (North American Silica Co.)

5 Pyrogenes Siliciumdioxid "OX-50" (Degussa)

6 Pyrogenes Siliciumdioxid "OX-50", das mit Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan behandelt worden ist

7 Pyrogener Quarz "OX-50", der mit Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan behandelt worden ist

BEISPIEL 3

Zum Erzeugen eines thermoplastischen segmentierten aliphatischen Polyesters wurden die in der nachstehenden TABELLE III angegebenen Bestandteile abgemessen:

TABELLE III

<u>Bestandteil</u>	<u>Teile</u>
Poly(tetramethylenether)diol <sup>1</sup>	49,53
Adipinsäure	29,21
1,6-Hexandiol	21,26
Antioxidationsmittel <sup>2</sup>	0,10
Antimonoxid	0,10

1 "POLYMEG 2000" (Quaker Oats Chemical)

2 "IRGANOX 1010" (Ciba Geigy Corp.)

Das Diol "POLYMEG 2000" und das 1,6-Hexandiol wurden in einen Dreihalskolben eingebracht, der mit einem Rührwerk, einem Kondensator, einem "Dean-Stark"-Abscheider, einem Heizmantel, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlaß ausgerüstet war. Die Diole wurden unter Stickstoff als Spülgas 5 bis 10 min bei mäßiger Drehzahl gerührt und dabei auf einer Temperatur von 100°C gehalten. Dann wurde langsam Adipinsäure zugesetzt und das Gemisch auf eine Temperatur von etwa 140 bis 150°C erhitzt. Es setzte ein Abscheiden von Wasser in dem Abscheider ein. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis sie gemäß dem Volumen des gesammelten Wassers zu 80% vollständig durchgeführt war. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 150°C abgekühlt und der Abscheider entfernt und wurden danach das Antioxidationsmittel und das Antimonoxid in den Kolben gegeben, der 5 min mit Stickstoff gespült wurde. Nach dem Spülen wurde der Kolben an eine Vakuumleitung angeschlossen und der Druck herabgesetzt, während eine Reaktionstemperatur von 150°C aufrechterhalten wurde. Nach 30 bis 60 min betrug das Vakuum 13,3 Pa und war die Reaktionstemperatur auf 230°C gestiegen. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis die Säurezahl auf weniger als <1 mg KOH/g Probe gesunken war. Die so erhaltene kalbkristalline thermoplastische Zusammensetzung enthielt etwa 53% amorphe Segmente und hatte im festen Zustand gummiartige elastomere Eigenschaften.

Zum Herstellen eines Gemisches aus diesem segmentierten Polyester und einem radikalisch polymerisierbaren Acrylatharz ("CMD-8803", Interez) wurden die in der nachstehenden TABELLE IV angegebenen Bestandteile in ein auf 80°C erhitztes Glasgefäß gegeben.

TABELLE IV

<u>Bestandteil</u>	<u>Teile</u>
Segmentierter Polyester	80,0
Urethanacrylat	20,0
CPQ	0,25
EDMAB	0,50



Die Bestandteile wurden erhitzt, bis sie geschmolzen waren, und wurden mit einem Spatel gründlich gemischt, bis sie homogen waren. Das so erhaltene Gemisch wurde unter Bildung eines Blattes vergossen und dann abgekühlt, wobei ein thermoplastisches Elastomer erhalten wurde.

Zur Bewertung des reinen segmentierten Polyesters und des Gemisches aus dem segmentierten Polyester und dem Acrylat wurden die Viskosität, der Modul und die Schrumpfung wie vorstehend beschrieben gemessen. Ferner wurde in einer modifizierten Version des Tests gemäß der ADA Test Specification No. 19 die bleibende Druckverformung bewertet. Jede Zusammensetzung wurde auf 80°C gehalten, bis sie schmelzflüssig war, und dann in die in der Test Specification beschriebene zylindrische Standardform für die Messung der bleibenden Verformung überführt. Die Endplatten der Form wurden festgeklemmt, und der Inhalt der Form wurde 5 min in einem Wasserbad von 22°C abgekühlt. Das so erhaltene erstarrte Modell wurde der Form entnommen. Jedes Modell wurde mit einer Meß-Schraubklemme 30 um 1,0 mm zusammengedrückt. Danach wurde die Klemme geöffnet und eine Minute danach die bleibende Verformung gemessen. Zum Bestimmen der bleibenden Druckverformung wurde die prozentuelle Veränderung der Zylinderhöhe berechnet.

Zum Bewerten der Druckverformung wurde eine modifizierte Version des Tests gemäß der ADA Test Specification No. 19 durchgeführt. Wie in dem vorstehend beschriebenen Test zum Bestimmen der bleibenden Verformung wurden zylindrische Modelle hergestellt. Es wurde die Zylinderhöhe gemessen und oben auf den Zylinder ein Gewichtsstück von 1,125 kg gelegt. 30 s später wurde ein zweiter Höhenmeßwert registriert. Zur Bestimmung der Druckverformung wurde die prozentuelle Veränderung der Zylinderhöhe berechnet.

Die Ergebnisse für jede Zusammensetzung sind in der nachstehenden TABELLE V angegeben.

TABELLE V

Vers. Nr.	Verhältnis Polyester/ Acrylat	Viskosität 65°C kPa.s	Modul, 30°C dyn/cm <sup>2</sup> · 10 <sup>9</sup>		Maßhaltigkeit % Schrumpfung		bleibende Druckver- formung %	Druckver- formung %
			NIR	IR heiß <sup>2</sup>	NIR	IR heiß		
1	100/0	2,7	0,5	NM <sup>3</sup>	0,25	NM	0,96	0,63
2	80/20	2,2	0,6	0,8	0,23	0,12	0,84	1,78

- 1 "NIR" = nicht bestrahlt  
 2 "IR heiß" = heiß bestrahlt  
 3 "NM" = nicht gemessen

#### BEISPIEL 4

Für die Bestimmung der bleibenden Druckverformung wurden aus dem Gemisch aus Polycaprolacton und Acrylat des Versuches 7 der TABELLE I drei Zylinder hergestellt und wurde deren bleibende Druckverformung wie im Beispiel 3 bestimmt. Dabei wurde jedoch ein Zylinder mit einer Härtelampe "VISILUX 2" durch die festgeklemmten klaren Endplatten aus Kunststoff hindurch bestrahlt, während sich die Zusammensetzung im schmelzflüssigen Zustand befand. Der zweite Zylinder wurde bestrahlt, nachdem die Zusammensetzung abgekühlt und der zylindrischen Form entnommen worden war. Der dritte Zylinder wurde nicht bestrahlt. Jeder der Zylinder wurde der Form entnommen und sein wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis wie folgt bewertet. Jeder Zylinder wurde einzeln 5 min in einem Wasserbad von 80°C gehalten. Der nichtbestrahlte Zylinder schmolz und behielt seine zylindrische Form nicht bei. Die beiden bestrahlten Zylinder erweichten nur in einen elastomeren Zustand. Es wurde die Länge jedes der bestrahlten Zylinder gemessen. Dann wurde er um 2,4 mm axial zusammengedrückt und im zusammengedrückten Zustand abgekühlt. Dabei wurde ihm eine halbpermanente Verformung um 2,4 mm in der Längsrichtung erteilt. Danach wurden die Zylinder in einem Wasserbad von 80°C 5 min wiedererhitzt und dann bis zum Festwerden abgekühlt. Danach wurde ihre Länge gemessen und mit der ursprünglichen Länge des Zylinders vor dem Zusammendrücken verglichen. Das Rückformvermögen betrug bei dem im festen Zustand bestrahlten Zylinder 99,86% und bei dem im schmelzflüssigen Zustand bestrahlten Zylinder 99,75%. Somit

besaßen diese bestrahlten Proben ein ausgezeichnetes wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis, während der nichtbestrahlte Zylinder kein Formgedächtnis besaß.

#### BEISPIEL 5

Zum Bewerten der Genauigkeit von Inlays wurden die Formpreßzusammensetzungen der Versuche 8 bis 11 der TABELLE I und der Versuche 1 und 2 der TABELLE V auf 65°C erhitzt und die so erhaltenen schmelzflüssigen Zusammensetzungen zum Herstellen eines Abdruckes einer Präparation der Klasse II MOD am ersten Molar links unten eines "TYPODONT"-Modells (Columbia Dentoform Corp.) verwendet. Die schmelzflüssigen Zusammensetzungen wurden auf den zweiten Prämolaren, den präparierten ersten Molar und den zweiten Molar gleichmäßig aufgetragen und im durchsichtigen schmelzflüssigen Zustand unter Fingerdruck angedrückt. Jede Zusammensetzung wurde mit einem Kaltwasserstrom 60 s abgekühlt und dann in Form eines fertigen lichtundurchlässigen Abdruckes von dem TYPODONT-Modell abgenommen. In jedem Abdruck wurde ein Standardmodell aus Hartgips gegossen. Das gehärtete Modell aus Hartgips konnte leicht aus dem Abdruck herausgenommen werden, wenn dieser in einem Wasserbad auf etwa 60°C erwärmt wurde. Auf jedem Modell aus Hartgips wurde ein Inlay wie folgt hergestellt. Auf die MOD-Präparation auf dem Modell aus Hartgips wurde eine dünne Schicht aus bei Zimmertemperatur vulkanisierendem Silicon "IMPRINT" (3M) aufgetragen und erhärten gelassen. In die MOD-Präparation wurde mit Licht härthbares Zahnersatzmaterial gestopft und so geformt und gekerbt, daß es den richtigen Sitz und die richtige Anatomie besaß. Das Zahnersatzmaterial wurde mit einer Härtelampe VISILUX 2 60 s lang bestrahlt. Die so erhaltenen, photogehärteten Inlays wurden dem Modell aus Hartgips entnommen und auf ihre Gesamtpassung auf der ursprünglichen Präparation an dem TYPODONT-Modell bewertet. Von zwei Bewertern wurde festgestellt, ob die Passung der Inlays ausgezeichnet ("++"), akzeptabel ("+") oder inakzeptabel ("-") war. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden TABELLE VI angegeben.

TABELLE VI

Tabelle Nr.	Vers. Nr.	Verhältnis von Thermo- plast zu Acrylat	NIR <sup>1</sup>	IR heiß <sup>2</sup>	IR kalt-IO <sup>3</sup>	IR kalt-EO <sup>4</sup>
I	8	70/30	++	++	+ / ++	+ / -
I	9	55/45	-	-	++	++
I	10	70/30	-	++	-	-
I	11	55/45	-	++	++	++
V	1	100/0	++	NM <sup>5</sup>	NM	NM
V	2	80/20	++	++	NM	NM

1 "NIR" = nicht bestrahlt

2 "IR heiß" = heiß bestrahlt

2 "IR kalt-IO" = "intraoral" (auf dem Modell) kalt bestrahlt

4 "IR kalt-EO" = "extraoral" (nach der Abnahme vom Modell)  
kalt bestrahlt

5 "NM" = nicht gemessen

Aus der vorstehenden Tabelle geht hervor, daß zum Herstellen von Inlays aus erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verschiedene Techniken angewendet werden können. Mit einigen Zusammensetzungen wurde eine ausgezeichnete Passung des Inlays auch erzielt, wenn die Bestrahlung erst vorgenommen wurde, nachdem die Zusammensetzung in einen festen Zustand abgekühlt und aus dem Modell herausgenommen worden war.

#### BEISPIEL 6

Zum Herstellen einer füllstoffhaltigen Zusammensetzung für eine einem Patienten anpaßbare thermoplastische Schale wurden 22,5 Teile Polycaprolacton "TONE P-767", 7,5 Teile Urethandiacrylat "SR-9505", 1,2 Teile Polyesterhexacrylat "EBERCRYL 830", 45 Teile Calciumcarbonat "VICRON" (Pfizer Corp.), 10 Teile behandeltes ausgefälltes Siliciumdioxid "SIPERNAT 0-11", (North American Silica Co.), 5 Teile unbehandeltes ausgefälltes Siliciumdioxid "ULTRASIL VN-SP3" (North American Silica Co.), 4 Teile geschnittene Glasfasern (PPG) und je 0,75 Teil CPQ und EDMAB miteinander vereinigt. Die Bestandteile wurden in einem warmen Gefäß bei etwa 100°C gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch gebildet hatte.

Dieses wurde auf einer Feinfolie aus Polyester zu einem 2,5 mm dicken Blatt vergossen, in die ein Vliesstoff "SONTARA 8000" (E.I. DuPont des Nemours & Co.) gedrückt wurde. Aus dem warmen Blatt wurden mit einem Schneidwerkzeug nach Art einer Ausstechform allgemein U-förmige Stücke ausgeschnitten. Jedes Stück wurde im noch warmen Zustand zwischen zwei Hälften einer Siliconform zu einer bogenförmigen, vliesstoffgefütterten anpassungsfähigen Schale verformt. Man konnte die Schale wiedererhitzen und durch Verformen im noch warmen Zustand an das Gebiß eines Patienten anpassen. Nach dem zweiminütigen Bestrahlen in einer Härtekammer "STAR-CURE" (Star X-ray, Inc.) hatte die Schale ein wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis. Man kann die Schale auch photohärten, indem man sie etwa 2 min pro Seite mit einer üblichen Dentaloperationslampe (z.B. einer Lampe "RITTER STAR LIGHT" Sybron Corp.) bestrahlt.

#### BEISPIEL 7

Nach dem Verfahren des BEISPIELS 1 wurde eine photohärtbare thermoplastische Zusammensetzung hergestellt, indem die in der nachstehenden TABELLE VII angegebenen Bestandteile gemischt wurden.

TABELLE VII

<u>Bestandteil</u>	<u>Teile</u>
Polycaprolacton "TONE P-767"	59,40
Urethandiacrylat "SR-9505"	39,60
CPQ	0,50
EDMAB	0,50

Die so erhaltene thermoplastische Zusammensetzung kann für Kronen und Brücken verwendet werden. Eine Brücke wurde wie folgt hergestellt: die thermoplastische Zusammensetzung wurde in eine Spritze eingefüllt, und diese wurde etwa 5 min in einem Wasserbad von 70°C gehalten. Von einem "TYPODONT"-Modell wurde der zweite Molar entfernt, und der benachbarte erste und dritte Molar wurden als Zahnstümpfe präpariert. Die thermoplastische Zusammensetzung wurde mit einer Spritze auf die Zahnstümpfe aufgetragen und in die zwischen ihnen vorhandene Zahnlücke eingetragen. Durch Verformen der noch warmen Zusammensetzung wurde eine anatomisch

richtig geformte Brücke hergestellt. Die Brücke wurde dann mit einer Härtelampe "VISILUX 2" 30 s bestrahlt. Dann wurde die Brücke abkühlen gelassen, von dem Modell abgenommen und weitere 60 s gründlich bestrahlt. Danach konnte die Brücke wieder fest auf das Modell aufgesetzt werden. Sie konnte mit einem Standard-Dentalklebstoff, z.B. dem in zwei Stufen zu härtenden Klebstoff "SCOTCHBOND" (3M), intraoral auf tatsächliche Zahnstümpfe aufgeklebt werden.

#### BEISPIEL 8

Aus der Zusammensetzung nach BEISPIEL 7 wurde eine Krone hergestellt, die ziemlich starr war und mit einem Standard-Dentalklebstoff oder -zement auf einen präparierten Zahn geklebt werden konnte.

#### BEISPIEL 9

Nach dem Verfahren des BEISPIELS 1 wurde eine anpassungsfähige photohärtbare thermoplastische Schale aus einer Zusammensetzung hergestellt, zu deren Herstellung die in der nachstehenden TABELLE VIII angegebenen Bestandteile gemischt wurden:

TABELLE VIII

<u>Bestandteil</u>	<u>Teile</u>
Polycaprolacton "TONE P-767"	27,0
Urethandiacrylat "CMD 8805"	12,3
CPQ	0,5
EDMAB	0,5
Füllstoff "IMSIL A-25"	10,0

Aus der so erhaltenen thermoplastischen Zusammensetzung wurde eine teilgeformte Schale hergestellt, die die Form eines Halbmondes und auf der Mittellinie einen abstehenden Griff besaß. Die Schale wurde (mit Ausnahme des Griffes) in ein Wasserbad von 70°C gehängt, bis sie durchsichtig war, und wurde dann um den ganzen Bogen eines "TYPODONT"-Modells herum an dieses angeformt. Die derart angepaßte Schale wurde mit einer Härtelampe "VISILUX 2" etwa zwei Minuten gleichmäßig bestrahlt, so daß eine photogehärtete starre Schale erhalten wurde. Die Schale wurde 10 min in einem Ofen von 80°C gehalten. Dabei behielt sie ihre Form bei, ohne abzusacken,

woraus hervorgeht, daß das anwendungsspezifische Formgedächtnis wärmebeständig war.

Auf die photogehärtete angepaßte Schale wurde mit einem Pinsel Schalenklebstoff "EXPRESS" (3M) aufgetragen und etwa 5 min trocknen gelassen. Dann wurde mit einer Spritze einphasiges Abdruckmaterial "IMPRINT" (3M) auf das Modell und in die Schale gespritzt. Die Schale wurde wieder auf das Modell aufgesetzt, und das Abdruckmaterial wurde etwa 5 min erhärten gelassen. Beim Abnehmen der Schale von dem Modell blieb das Abdruckmaterial fest an der Schale kleben.

#### BEISPIEL 10

Nach dem Verfahren des BEISPIELS 9 wurde eine nicht bestrahlte angepaßte Schale hergestellt und in einen wiederholt verschließbaren Polyethylenbeutel gegeben, der etwas größer war als die Schale. Der Beutel wurde in Wasser von 70°C getaucht, bis der ganze Bogen der Schale durchsichtig war. Dann wurde der Beutel aus dem Wasser herausgenommen und wurden der Beutel und die Schale so verformt, daß sie dem ganzen Zahnbogen eines "TYPODONT"-Modells angepaßt waren. Nach dem Abkühlen konnte die angepaßte Schale ohne weiteres aus dem Beutel herausgenommen werden. Der Beutel kann bequem als Umschließung für angepaßte Schalen verwendet werden. Er verhindert ein Verschmutzen der Schale und dient auch als Abstandhalter zwischen dem Zahngewebe und der Schale. Der durch den Abstandhalter freigehaltene Raum kann bei der Herstellung eines endgültigen Abdruckes Abdruckmaterial in geeigneten Mengen aufnehmen.

#### BEISPIEL 11

Zum Herstellen eines Ersatzwerkstoffes für einen DF Dental-Formstein wurden die in der nachstehenden TABELLE IX angegebenen Bestandteile bei 80°C gemischt, bis sich ein homogenes Gemisch gebildet hatte:

TABELLE IX

<u>Bestandteil</u>	<u>Teile</u>
Polycaprolacton "TONE P-300"	39,3
Urethandiacrylat "CMD 6805"	9,8
CPQ	0,5
EDMAB	0,5
Polyesterhexacrylat "EBERCRYL 830"	0,8
Calciumcarbonat "VICRON"	49,1

Die so erhaltene thermoplastische Formpreßzusammensetzung von niedriger Viskosität wurde in eine Spritze gefüllt und im warmen Zustand in einen umgekehrten, aus Siliconelastomer bestehenden, vollen Zahnbogenabdruck eines "TYPODONT"-Modells eingetragen. Der Abdruck wurde bis über den Zahnfleischrand eingefüllt. Die Zusammensetzung wurde auf der Rückseite (Zahnfleischseite) mit einer Härteeinheit "STAR-CURE" nur 2 min bestrahlt und dann weitere 2 min in einem Kaltwasserbad gehalten. Beim Herausnehmen des erhärteten Modells aus dem Siliconelastomer wurde eine starre und stark detaillierte Nachbildung des Gebisses erhalten. Durch Bestrahlen des erstarrten Modells während weiterer 2 min wurde ein Modell mit einem ausgezeichneten wärmebeständigen anwendungsspezifischen Formgedächtnis erhalten.

Vorstehend wurde die Erfindung anhand von bestimmten Ausführungsbeispielen erläutert, auf die die Erfindung jedoch nicht eingeschränkt ist.

Die Worte "CAPA", "DUROSIL", "EBERCRYL", "EXPRESS", "IMPRINT", "IMSIL", "INTEREZ", "IRGANOX", "PHOTOMER", "POLYMEG", "RITTER", "SARTOMER", "SCOTCHBOND", "SILUX", "SIPERNAT", "SONTARA", "STAR-CURE", "TONE", "TYPODONT", "ULTRASIL", "VICRON" und "VISILUX" sind Warenzeichen.



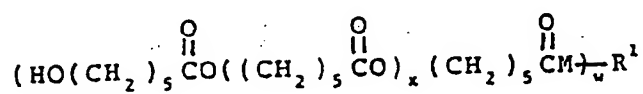
## PATENTANSPRÜCHE

1. Formoreßzusammensetzung mit einem thermoplastischen Material, wobei die Zusammensetzung bei 38°C fest ist und einen unter 75°C liegenden Schmelz- oder Erweichungspunkt hat, der für Mundgewebe nicht unangenehm ist, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material mit einem radikalisch polymerisierbaren Harz und einem radikalischen freien Radikale abgebenden Initiator homogen gemischt ist und die Zusammensetzung nach dem Polymerisieren halbthermoplastisch ist und ein wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis hat.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material wenigstens teilweise aus einem Polyester, einem Polyurethan oder einem Polycaprolacton besteht.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester wenigstens teilweise aus einem segmentierten Polyester besteht.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycaprolacton die Formel



hat, in der  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder eine aromatische oder eine gerad- oder verzweigt-kettige aliphatische Hauptkette ist,  $w = 1$  ist, wenn  $\text{R}^1$  Wasserstoff ist, und  $w$  sonst einen Durchschnittswert von 1 bis 4 hat,  $M$  Sauerstoff oder  $-\text{NR}^2-$  ist, wenn  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder eine nichtstörende aromatische oder

aliphatische Gruppe ist, und das Produkt  $w$  mal  $x$  größer ist als 15.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz wenigstens teilweise aus einem Acrylat, Methacrylat, ungesättigten Amid oder acrylierten Urethan oder einem acrylierten Polyesteroligomer oder -polymer besteht.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator wenigstens teilweise aus einem Photoinitiator besteht.

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material in einem größeren Anteil und das Harz in einem kleineren Anteil vorhanden ist.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 90 Gew.-% thermoplastisches Material, bis zu 50 Gew.-% polymerisierbares Harz, bis zu 10 Gew.-% Initiator und 0 bis 70 Gew.-% Füllstoff enthält.

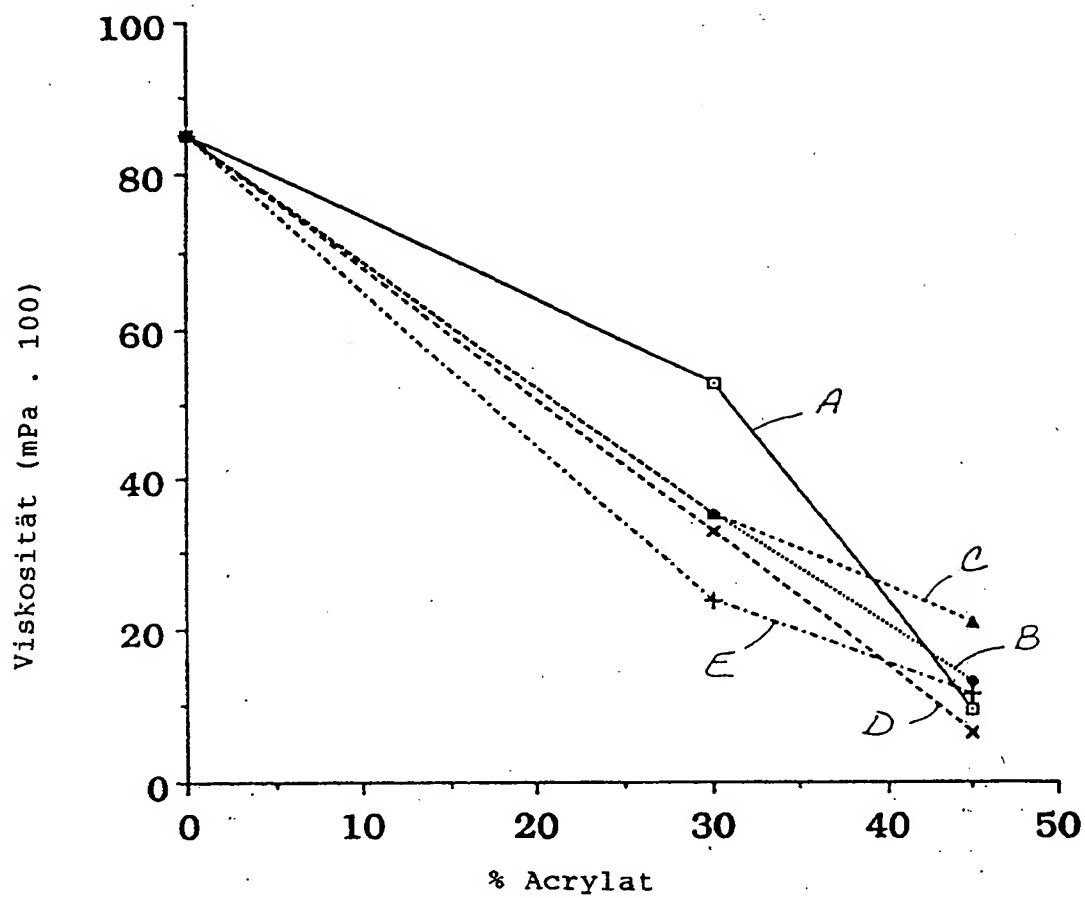
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung wenigstens eine Schicht einer mehrschichtigen thermoplastischen Modellierzusammensetzung bildet.

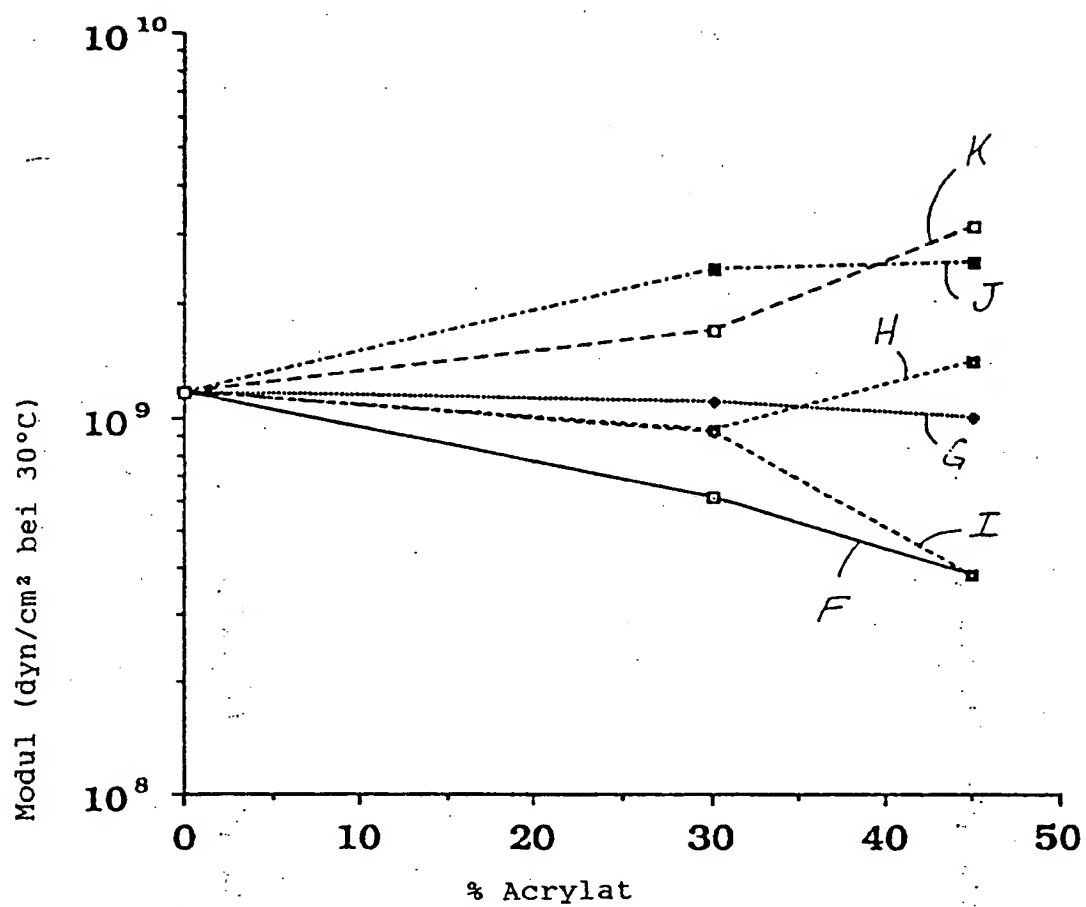
10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz polymerisiert ist und daß die Zusammensetzung eine Krone oder Brücke für Dentalzwecke oder eine Positiv- oder Negativform für einen oder mehrere Zähne bildet.

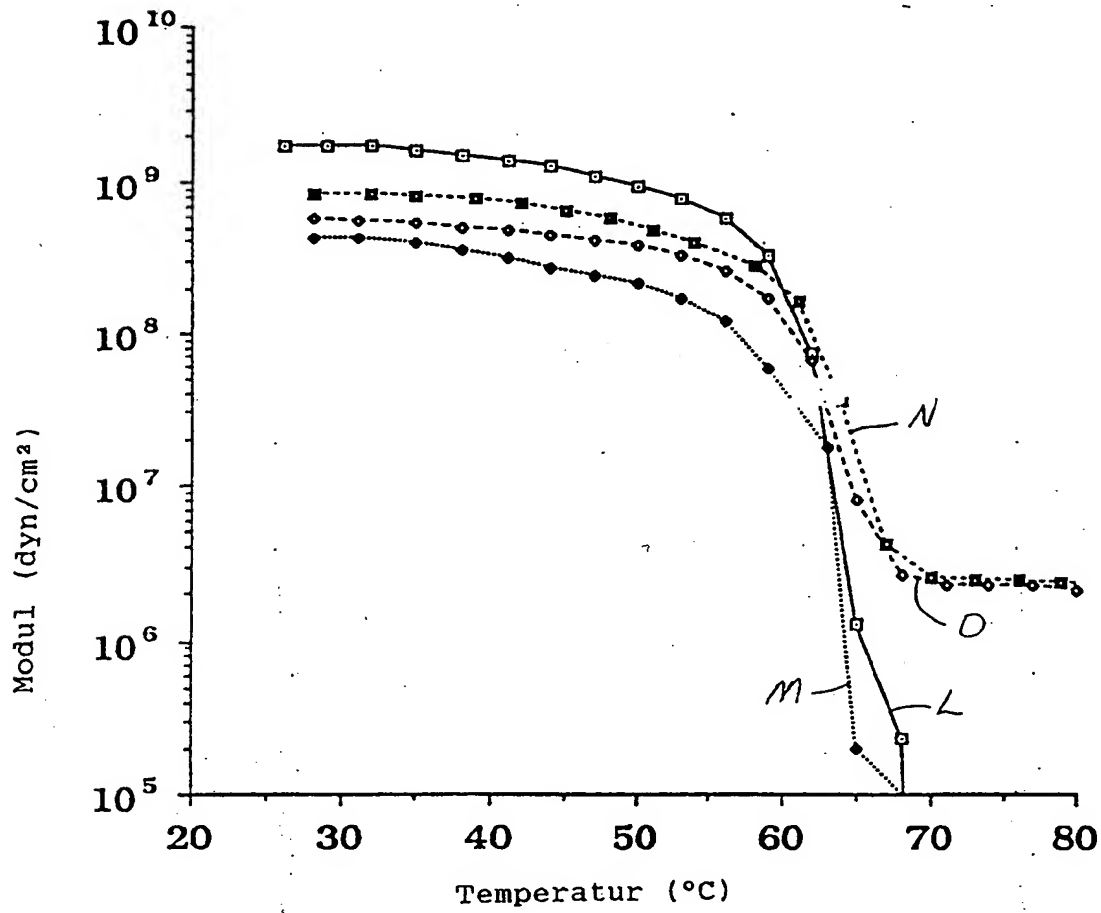
11. Verfahren zum Erzeugen einer Formpreßzusammensetzung mit einem thermoplastischen Material, wobei die Zusammensetzung bei 38°C fest ist und einen unter 75°C liegenden Schmelz- oder Erweichungspunkt hat, der für Mundgewebe nicht unangenehm ist, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material mit einem radikalisch polymerisierbaren Harz und einem radikalischen freie Radikale abgebenden Initiator homogen gemischt wird, so daß eine Zusammensetzung erhalten wird, die nach dem Polymerisieren halbt heroplastisch ist und ein wärmebeständiges anwendungsspezifisches Formgedächtnis hat.

12. Verfahren nach Anspruch 11, in dem das thermoplastische Material dem Material nach einem der Ansprüche 2 bis 4 entspricht oder die Harze denen gemäß Anspruch 5 entsprechen oder der Initiator dem nach Anspruch 6 entspricht oder die Mengenanteile den in einem Anspruch 7 oder 8 angegebenen entsprechen.

13. Verwendung einer Formpreßzusammensetzung in einem Verfahren zum Herstellen einer Zusammensetzung zum Herstellen von Abdrücken von Zahngewebe, wobei die Zusammensetzung eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 ist.

**Fig. 1**

**Fig. 2**

**Fig. 3**